第30卷　第2期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 30 No. 2
2016年2月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　February 2016

SIMP钢和T91钢在800℃的高温氧化行为*

石全强[1,2]　刘　坚[1,2]　严　伟[2,3]　王　威[2,3]　单以银[2,3]　杨　柯[2]

1. 中国科学院大学 北京 100049
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016
3. 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘 要 研究了ADS嬗变系统候选结构材料新型低活化马氏体耐热钢SIMP钢和T91钢在800℃空气中的高温氧化行为。结果表明, SIMP钢和T91钢在空气中氧化500 h后在表面形成了不同结构的氧化膜: 在SIMP钢表面形成了连续致密的Cr_2O_3层, 在Cr_2O_3层分布一层颗粒状的铬锰尖晶石, 在基体和氧化膜之间出现硅的富集; 而在T91钢表面形成了外层为Fe_2O_3和内层为铁铬尖晶石的双层结构氧化膜。新型SIMP钢的高温氧化速率远比T91钢的低, 表现出优异的抗高温氧化性能。SIMP钢中较高的铬和硅元素含量, 是其抗高温氧化性能优于T91钢的主要原因。

关键词 金属材料, ADS, 高温氧化, SIMP钢, T91钢, 氧化膜

分类号 TG172　　　　文章编号　1005-3093(2016)02-0081-06

High Temperature Oxidation Behavior of SIMP Steel and T91 Steel at 800℃

SHI Quanqiang[1,2]　LIU Jian[1,2]　YAN Wei[2,3]　WANG Wei[2,3]
SHAN Yiyin[2,3]　YANG Ke[2**]

1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China
3. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

*Supported by the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences Nos. XDA03010301 & XDA03010302.

Manuscript received April 20, 2015; in revised form June 30, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23971628, E-mail: kyang@imr.ac.cn

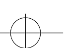
ABSTRACT Oxidation behavior of two ferrite/martensite(F/M) steels, namely a novel 9%-12% Cr modified F/M steel (SIMP steel) and a commercial T91 steel were comparatively studied in air at 800℃. The oxide scales formed on the two steels were characterized by XRD, SEM and EPMA. The results show that the oxide scale formed on SIMP steel is single-layer composed of Cr_2O_3 and $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ spinel particles, and Si was enriched at the interface between the chromia scale and matrix; while the oxide scale formed on T91 steel has a double layered structure with an outer hematite Fe_2O_3 layer and an inner Fe-Cr spinel layer. The SIMP steel has better high temperature oxidation resistance than T91 steel, which may be due to the higher content of Cr and Si beneficial to the formation of the compact oxide scale on the SIMP steel.

KEY WORDS metallic materials, ADS, high temperature oxidation, SIMP steel, T91 steel, oxide scale

“未来先进核裂变能”—ADS嬗变系统, 在闭式循环的基础上进一步利用核嬗变反应将长寿命、高放射性的核素转化为中短寿命、低放射性的核素[1,2]。ADS嬗变系统采用次临界堆型, 其有效中子增殖系数K_{eff}<1, 是内禀安全的, 解决了制约核电可持续发展的核废料处理和安全问题。液态LBE具有优越的物理和化学性能, 是ADS散裂靶材及冷却剂的首选材料[3,4]。

9%–12%Cr系铁素体/马氏体耐热钢具有低的热膨胀系数、高的热导率、优良的高温蠕变性能和耐高温耐腐蚀性能, 在火电行业应用中积累了大量的实

* 中国科学院战略性先导科技专项子课题XDA03010301, XDA03010302资助项目。
2015年4月20日收到初稿;2015年6月30日收到修改稿。
本文联系人: 杨　柯, 研究员
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.230



验与运行数据, 因此被选为ADS高负载部分(包壳, 包装, 散裂靶)的候选结构材料, 其代表材料为T91钢[2, 5]。SIMP钢是在传统9%−12%Cr铁素体/马氏体耐热钢的基础上[6]参考俄罗斯的EP823钢[7]开发的, 提高了Si[8-10]、Cr的含量以提高耐高温耐LBE腐蚀性能。参考中国自主研发的低活化CLAM钢的成分, 用Ta代Nb、控制Mo、Ni等活化元素的含量[11]以提高抗辐照性能, 开发出低活化马氏体耐热钢。根据Schaeffler相图控制Cr当量和Ni当量得到了单相马氏体组织, 以提高其高温蠕变性能[12]。

ADS的服役温度为300−550℃, 但是在运行过程中其异常温度常达到600℃。因此, 研究SIMP钢和T91钢在较高温度下的高温氧化行为很有必要。本文用XRD、SEM和EPMA等手段分析SIMP钢和T91钢表面形成的氧化物和氧化层结构, 研究SIMP钢和T91钢在800℃大气中的高温氧化行为。

1 实验方法

实验用材料是中国科学院金属研究所和近代物理所联合开发的SIMP钢和日本进口的对比材料T91钢管, SIMP钢为500 kg级, 采用真空冶炼炉冶炼并通过电渣重熔取出P、S等杂质元素。实验用钢的化学成分列于表1, 热处理后SIMP钢和T91钢用Vilella试剂(100 mLCH_3CH_2OH、1 g苦味酸和5 mL HCl组成的混合溶液)腐蚀后的SEM像如图1所示, 可见两种钢组织均为高温回火马氏体组织。由于SIMP钢碳和合金元素的含量较高, 分布在原奥晶界上的$M_{23}C_6$和马氏体板条的MX相均明显高于T91钢, SIMP钢的晶粒尺寸稍小于T91钢。

将实验材料用线切割加工成尺寸为10 mm×10 mm×10 mm的试样, 砂纸逐级打磨至2000目抛光, 再用酒精经超声清洗。

根据国标GB/T13303-1991测定钢的抗氧化性能。先将石英耐高温坩埚洗净后在高于氧化试验温度50℃的温度下烘烤, 恒重后再与用酒精去油后的试样一同在150−200℃间保温2 h以上。在高温电阻炉内进行恒温氧化实验, 平行放入6个试样(SIMP钢和T91钢各3个), 前100 h每隔25 h左右取出试样, 后100−500 h每隔100 h取出试样。利用称量精度为0.1 mg的电子天平在室温下对样品进行不连续称重。

采用静态增重法, 根据试样单位面积的氧化增重评价SIMP钢和T91钢在800℃的抗高温氧化性能。采用D/max 2500PC X射线衍射仪(XRD)分析氧化后试样的表面相组成。用Hitachi S-3400N扫描电镜(SEM)和EPMA 1610电子探针观察表面氧化膜形貌和分析截面氧化膜结构, 并根据能谱分析(EDS)定性分析氧化膜成分及元素的分布。

2 结果和讨论

2.1 氧化动力学

SIMP钢和T91钢在800℃空气中的氧化动力学曲线, 如图2所示。在高温氧化过程中T91钢表面的氧化膜发现了开裂及剥落, 在称重过程中坩埚内存有剥落的氧化物。从图2可以看出, SIMP钢的氧化增重远低于T91钢, 在800℃表现出优异的

表1 实验用钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of the studied steels (%, mass fraction)

Steel	C	Si	Cr	Mn	W	Ta	V	Nb	Ni	Mo	S/×10^{-6}	P/×10^{-6}
T91	0.1	0.26	8.5	0.46	−	−	0.20	0.04	0.17	0.92	20	30
SIMP	0.25	1.43	10.8	0.54	1.2	0.11	0.19	0.01	−	−	10	40

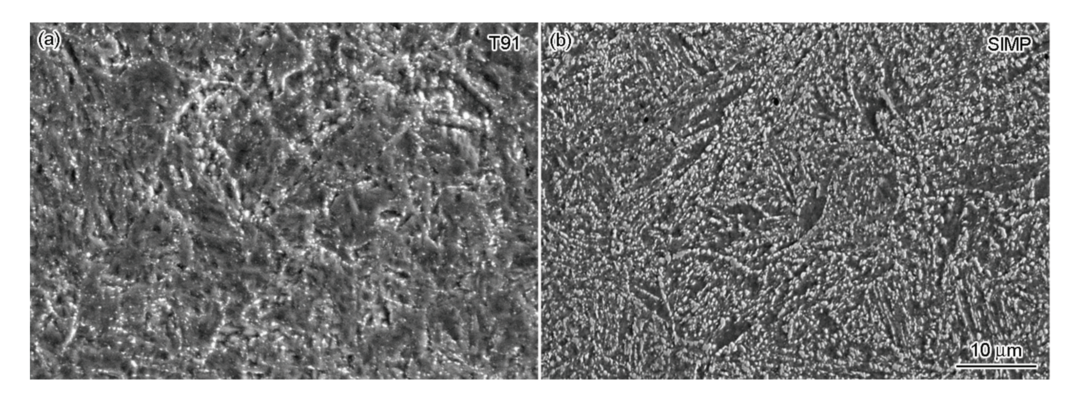
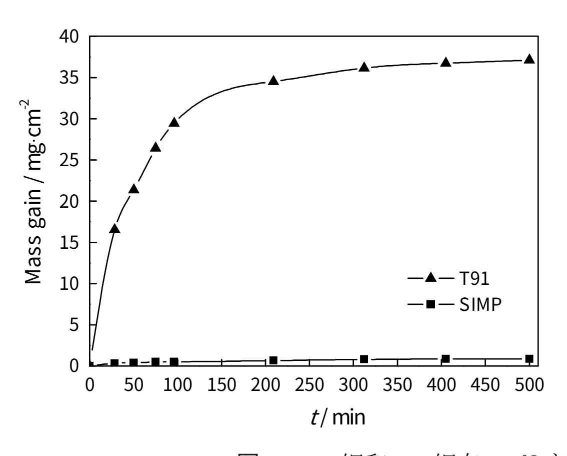


图1 T91钢和SIMP钢热处理后的组织

Fig.1 Microstructures of T91 (a) and SIMP (b) steels after heat treatment



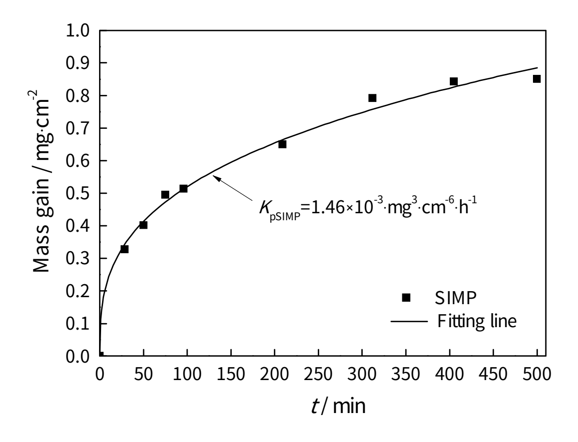


图2 SIMP钢和T91钢在800℃空气中氧化500 h的氧化增重曲线

Fig.2 Mass gain curves of SIMP and T91 steels oxidized in air at 800℃ for up to 500 h

抗高温氧化性能。T91钢的氧化曲线明显的分为两个阶段, 第一阶段是快速氧化期, 氧化增重急剧上升, 持续时间为100 h; 第二阶段是稳定氧化阶段, 持续时间为100−500 h, 氧化速率降低, 但一直处于上升趋势。而SIMP钢的氧化速率与增重的平方呈反比, 符合立方生长规律, 氧化速率常数 K_{pSIMP} = $1.46\times10^{-3}mg^3/(cm^6\cdot h)$。与抛物线规律相比, 符合立方规律的金属氧化时氧化速率随着氧化膜厚度增加以更快的速度降低, 具有更好的抗高温氧化性能。

2.2 氧化膜的组成

对在800℃空气中氧化500 h后的SIMP钢和T91钢表面氧化物进行了XRD分析, 结果如图3所示。由图3可见, SIMP钢在空气中氧化500 h后表面的氧化膜主要由 Cr_2O_3 和 $Cr_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ 相组成。由于SIMP钢中的硅含量仅为1.43%左右, 所以其 SiO_2 含量较少, 在衍射图中没有表现出来, 而在T91钢的XRD图谱中只有 Fe_2O_3 衍射峰。在XRD谱中钢的基体衍射峰的峰强不同, 可以定性分析氧化膜的厚度。氧化层越厚, 对应的基体衍射峰越弱。从图中可以看出, SIMP钢的基体衍射峰较强, 表明SIMP钢在氧化过程中氧化速率低, 在空气中氧化500 h后形成的氧化膜较薄。而在T91的XRD谱中没有基体衍射峰, 表明其氧化膜较厚, 氧化速率快。上述结果与氧化动力学分析的结果一致。

2.3 氧化膜的形貌和结构

SIMP钢和T91钢在800℃空气中氧化500 h后, 表面氧化物的SEM像如图4所示。从图可见, SIMP钢和T91钢的表面氧化物的形貌各异。T91钢表面的氧化物呈颗粒状、大块状和介于两者之间由颗粒聚集长大的小块, EDS能谱显示Fe∶O的原子数比接近0.67, 故对应的氧化物为 Fe_2O_3。这与XRD的分析结果一致; SIMP钢的表面由一层颗粒状的氧化物组成, 颗粒状氧化物的大小约为3-5 μm, EDS能谱

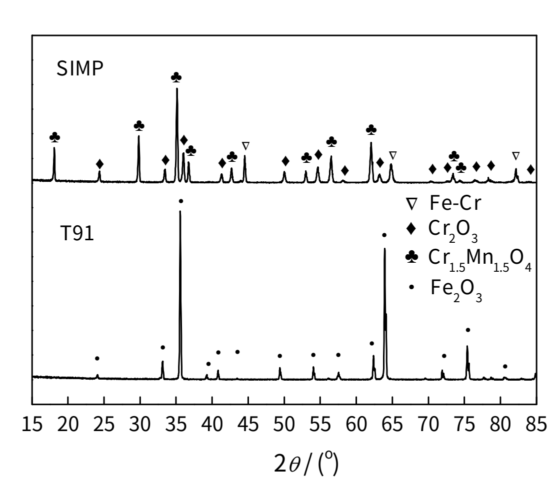


图3 SIMP钢和T91钢800℃空气中氧化500 h的XRD谱

Fig.3 XRD spectra of SIMP and T91steelsoxidized in air at 800℃ for 500 h

显示Mn和Cr的原子比接近于1∶1, 结合XRD的分析结果可以确定颗粒状的氧化物为正八面体的 $Cr_{1.5}Mn_{1.5}O_4$, 且有少量Fe的固溶。

SIMP钢和T91钢在800℃空气中氧化500 h后氧化物的截面形貌和EPMA元素分析, 如图5所示。可以看出, SIMP钢和T91钢在800℃空气中氧化500 h后表面形成的氧化膜结构不同, SIMP钢表面形成了连续致密的 Cr_2O_3 层, 在 Cr_2O_3 层上面分布一层颗粒状的正八面体铬锰尖晶石 $Cr_{1.5}Mn_{1.5}O_4$, 在基体和氧化膜之间存在硅的富集; 而T91钢表面形成了双层结构的氧化膜, 外层为 Fe_2O_3, 内层为铁铬尖晶石。从EPMA氧元素的线扫描图可以看出, T91钢的氧化膜呈疏松多孔状, 且氧化膜和基体之间存在空洞和基体靠近空洞处优先氧化的 Cr_2O_3。SIMP钢的氧化膜厚度达到10 μm, 其中 Cr_2O_3 层的厚度约5 μm, 远低于T91钢的310 μm。新型SIMP钢的高温氧化速率远低于T91钢, 表现出优异的高温氧化性能。

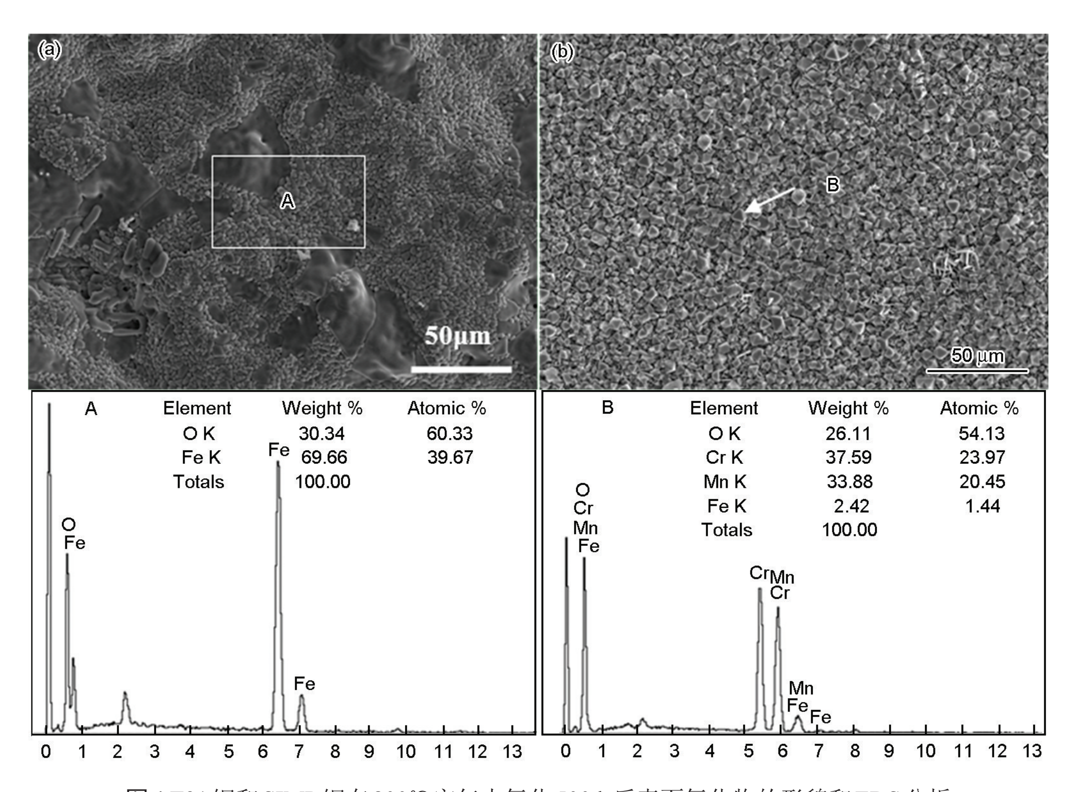


图4 T91钢和SIMP钢在800℃空气中氧化500 h后表面氧化物的形貌和EDS分析

Fig.4 SEM images and EDS analysis of the surface oxide on T91 (a) and SIMP (b) steels oxidized in air at 800℃ up to 500 h

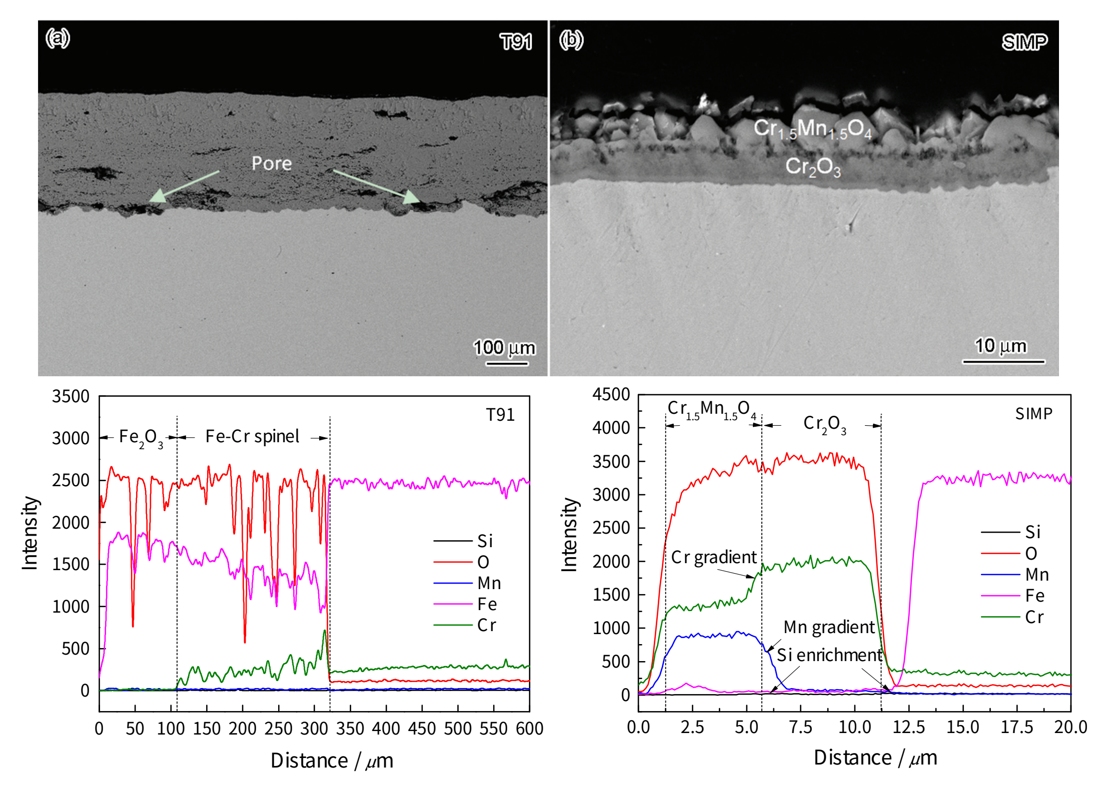


图5 T91钢和SIMP钢在800℃空气中氧化500 h后氧化膜的截面形貌和EPMA元素分析

Fig.5 Cross section morphologies and EPMA element distribution of oxide layers on T91 (a) and SIMP (b) steels oxidized in air at 800℃ up to 500 h

将SIMP钢用维乐试剂腐蚀后和T91钢棱角处的氧化膜截面形貌，如图6所示。从图6可见，T91钢棱角处的氧化膜已发生剥落，与经空气冷却后称重过程中坩埚内发现剥落的氧化物吻合。而SIMP钢表面的氧化膜与基体之间存在约70 μm厚的脱碳层，保持与氧化膜的粘附，使氧化膜没有发生剥落。

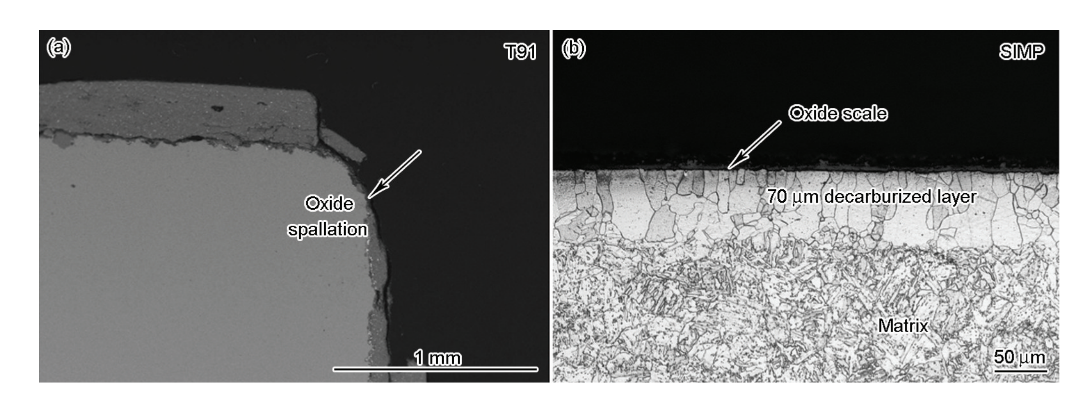


图6 T91 钢和SIMP钢在800℃空气中氧化500 h后的氧化膜截面形貌

Fig.6 Cross section morphologies of oxide layers on T91 (a) and SIMP (b) steels oxidizedin air at 800℃ up to 500 h

2.4 讨论

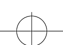
以上研究结果表明, SIMP 钢在800℃空气中氧化500 h后的氧化膜厚度远比T91钢的小, 氧化增重速率远低于 T91 钢, 表现出优异的抗高温氧化性能。其原因有: 首先SIMP钢中Cr的含量为10.8%, 高于T91钢的8.5%, 且SIMP钢的晶粒尺寸比T91钢的小(图1)。在初始氧化阶段, Cr有比基体强的沿晶界扩散和氧气形成的对流扩散[13], 在SIMP钢表面形成了连续致密的Cr_2O_3氧化膜。另外, 随着氧化时间的推进SIMP钢基体和氧化膜之间因Cr的低迁移速率形成了稳定的贫Cr层[14-16], 且在氧化膜和基体之间有约70 μm的脱碳层。脱碳层是软相, 保证了在循环氧化过程中因为氧化膜和基体之间的热膨胀系数不同而产生热应力能很好的缓冲和释放, 使氧化膜与基体之间良好的结合而不剥落。其次, SIMP钢Si的含量为1.43%, 远高于T91钢中的0.26%。在SIMP中Si可能氧化生成SiO_2, 然后与低氧分压下形成的FeO反应生成Fe_2SiO_4, Fe_2SiO_4对铁离子扩散的阻碍在一定程度上提高了钢的抗高温氧化性能[17]。在氧化膜和基体之间形成的连续Fe_2SiO_4层进一步阻止铁离子由基体向氧化膜扩散, 使氧化膜中的铁离子减少, 导致钢的氧化速率降低[18-20]。此外, 氧化硅的形成可作为氧化铬的形核位置[21]并且提高Cr在金属基体的有效扩散系数, 促进Cr_2O_3氧化膜的形成[22]。因此, 在SIMP钢Cr含量低于形成保护性的Cr_2O_3所需最低浓度的情况下[23]依然能形成连续致密的Cr_2O_3。这与SIMP钢的EPMA线扫结果Si在初始Cr_2O_3氧化膜和氧化膜与基体之间富集, 是一致的(图5)。另外, 二氧化硅极大提高了Cr_2O_3氧化膜和基体之间的粘着力[24]。最后, SIMP钢中最外层八面体$Cr_{1.5}Mn_{1.5}O_4$尖晶石层的形成, 是Mn离子在氧化膜中相对较高的扩散速率造成的[25, 26]。这与EPMA线扫结果中Mn和Cr呈相反的浓度梯度是一致的。$Cr_{1.5}Mn_{1.5}O_4$尖晶石层的形成, 显著降低了Cr的蒸发[27]。另外, 根据瓦格纳-豪费半导体价法则[28], Cr_2O_3氧化膜中的Mn^{2+}能有效地降低P-型半导体Cr_2O_3缺陷浓度, 提高氧化膜的致密度。

T91钢在800℃空气中氧化500 h后氧化膜的厚度达到310 μm, 且在金属基体和氧化膜之间存在空洞。其主要原因是, T91钢Cr的含量低于形成连续致密具有保护性Cr_2O_3氧化膜所必须的临界浓度[29], 故初始形成的Cr_2O_3氧化膜不能保护基体。铁离子向外扩散和氧气向基体扩散, 形成了外层为Fe_2O_3和内层为铁铬尖晶石结构的双层氧化膜[6]。Fe向外扩散在界面处留下大量空位, 这些空位结合形成了空位带进而在界面处形成空洞(图5)。另外, Fe_2O_3和铁铬尖晶石氧化物的PBR值均大于2, 随着氧化反应的进行, 氧化膜内产生很大的生长应力, 在边角处氧化膜不可能沿着三个方向弛豫[30], 且在循环氧化过程中氧化膜的热应力致使氧化膜在边角处的剥落(图6)。

3 结　论

1. SIMP钢的氧化增重远低于T91钢, 表现出优异的抗高温氧化性能。SIMP钢和T91钢的氧化膜结构不同: 在SIMP钢表面形成了连续的Cr_2O_3氧化膜, 且在Cr_2O_3氧化膜分布着颗粒状的铬锰尖晶石, 氧化膜和基体之间有Si的富集; 而在T91钢表面形成了外层为Fe_2O_3、内层为铁铬尖晶石结构的双层氧化膜。

2. SIMP钢表面氧化膜与基体之间的脱碳层保持了与氧化膜的粘附, 使氧化膜没有剥落; 而在T91钢表面的氧化膜与基体之间有空洞, 且边角处的氧化膜剥落。SIMP钢的铬和硅元素含量比T91钢的高, 因此在SIMP钢表面形成了致密氧化膜。这种氧化膜抑制了铁和氧的扩散, 极大地提高了SIMP钢的抗高温氧化性能。



参 考 文 献

1 R. Klueh, A. Nelson, Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors. J. Nucl. Mater., **371**, 37(2007)

2 F. Masuyama, History of power plants and progress in heat resistant steels, ISIJ International, **41**, 612(2001)

3 F. Barbier, G. Benamati, C. Fazio, A. Rusanov, Compatibility tests of steels in flowing liquid lead-bismuth, J. Nucl. Mater., **295**, 149 (2001)

4 C. Fazio, G. Benamati, C. Martini, G. Palombarini, Compatibility tests on steels in molten lead and lead-bismuth, J. Nucl. Mater., **296**, 243(2001)

5 V. Knežević, J. Balun, G. Sauthoff, G. Inden, A. Schneider, Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650℃ with supporting thermodynamic modelling, Materials Science and Engineering: A, **477**, 334(2008)

6 Q. Shi, J. Liu, W. Wang, W. Yan, Y. Shan, K. Yang, High Temperature Oxidation Behavior of SIMP Steel, Oxidation of Metals., **83**, 1 (2015)

7 O. I. Eliseeva, V. P. Tsisar, Effect of temperature on the interaction of EP823 steel with lead melts saturated with oxygen, Materials Science, **43**, 230(2007)

8 A. Huntz, V. Bague, G. Beauplé, C. Haut, C. Sévérac, P. Lecour, X. Longaygue, F. Ropital, Effect of silicon on the oxidation resistance of 9% Cr steels, Applied Surface Science, **207**, 255(2003)

9 T. Ishitsuka, Y. Inoue, H. Ogawa, Effect of silicon on the steam oxidation resistance of a 9% Cr heat resistant steel, Oxidation of Metals, **61**, 125(2004)

10 H. Evans, D. Hilton, R. Holm, S. Webster, Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel, Oxidation of Metals, **19**, 1(1983)

11 L. Huang, X. Hu, C. Yang, W. Yan, F. Xiao, Y. Shan, K. Yang, Influence of thermal aging on microstructure and mechanical properties of CLAM steel, J. Nucl. Mater, **443**, 479(2013)

12 Q. Shi, J. Liu, H. Luan, Z. Yang, W. Wang, W. Yan, Y. Shan, K. Yang, Oxidation behavior of ferritic/martensitic steels in stagnant liquid LBE saturated by oxygen at 600℃, J. Nucl. Mater., **457**, 135(2015)

13 Kaur I, W Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion* (Stuttgart, Ziegler Press, 1988)

14 B. A. Pint, I. G. Wright, The oxidation behavior of Fe-Al alloys, Materials Science Forum, **461-464**, 799(2004)

15 R. M. Deacon, J. DuPont, C. Kiely, A. Marder, P. Tortorelli, Evaluation of the corrosion resistance of Fe-Al-Cr alloys in simulated low NO_x environments, Oxidation of Metals, **72**, 87(2009)

16 E. Airiskallio, E. Nurmi, M. H. Heinonen, I. J. Vayrynen, K. Kokko, M. Ropo, M. P. J. Punkkinen, H. Pitkanen, M. Alatalo, J. Kollar, B. Johansson, L. Vitos, High temperature oxidation of Fe-Al and Fe-Cr-Al alloys: The role of Cr as a chemically active element. Corrosion Science, **52**, 3394(2010)

17 S. Liu, D. Tang, H. Wu, L. Wang, Oxide scales characterization of micro-alloyed steel at high temperature, Journal of Materials Processing Technology, **213**, 1068(2013)

18 A. Paúl, S. Elmrabet, L. Alves, M. Da Silva, J. Soares, J. Odriozola, Ion microprobe study of the scale formed during high temperature oxidation of high silicon EN-1.4301 stainless steel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **181**, 394(2001)

19 R. Pettersson, L. Liu, J. Sund, Cyclic oxidation performance of silicon-alloyed stainless steels in dry and moist air, Corrosion Engineering, Science and Technology, **40**, 211(2005)

20 F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. Perrier, In-situ characterization of the oxide scale formed on yttrium-coated 304 stainless steel at 1000℃, Materials characterization, **49**, 55 (2002)

21 F. I. W. F. H. Stott, Comparison of the effects of small additions of silicon or aluminum on the oxidation of iron-chromium alloys, Oxidation of Metals, **31**, 369(1989)

22 B. Li, B. Gleeson, Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-base chromia-forming alloys, Oxidation of Metals, **65**, 101 (2006)

23 V. B. Trindade, U. Krupp, B. Z. Hanjari, S. Yang, H.-J. Christ, Effect of alloy grain size on the high-temperature oxidation behavior of the austenitic steel TP 347, Materials Research, **8**, 371(2005)

24 A. M. Huntz, V. Bague, G. Beauple, C. Haut, C. Severac, P. Lecour, X. Longaygue, F. Ropital, Effect of silicon on the oxidation resistance of 9% Cr steels, Applied Surface Science, **207**, 255(2003)

25 R. K. Wild, High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure. Corrosion Science, **17**, 87(1977)

26 M. K. Hossain, Effects of alloy microstructure on the high temperature oxidation of an Fe-10-percent Cr alloy, Corrosion Science, **19**, 1031(1979)

27 G. R. Holcomb, D. E. Alman, The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni-Cr alloys, Scripta Materialia, **54**, 1821(2006)

28 K. Hauffe, *Oxidation of Metals* (New York, Plenum Press, 1965)

29 L. Meishuan, *High Temperature Corrosion of Metal* (Beijing, Metallurgical Industry Press, 2001) p.248
(李美栓, 金属的高温腐蚀(北京, 冶金工业出版社, 2001) p.248)

30 N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals* (Cambridge University Press, 2006)